

Prepn. and use of mixed opacifiers based on titanium and silica oxides

Publication number: CN1284103

Publication date: 2001-02-14

Inventor: CORNEC P LE (FR); FAJARDIE F (FR); FOULON M (FR)

Applicant: MILLENNIUM IORGANIC CHEMICALS (FR)

Classification:






- International: *C08K3/00; C08K9/02; C09C1/36; C09D7/12; C09D17/00; C09D201/00; D21H17/67; D21H17/69; D21H19/64; D21H17/68; D21H21/28; C08K3/00; C08K9/00; C09C1/36; C09D7/12; C09D17/00; C09D201/00; D21H17/00; D21H19/00; D21H21/14; (IPC1-7): C09C1/00; C08K3/00; C09D7/12; C09D17/00; D21H17/67; D21H19/38*

- European: C09C1/36D6; D21H17/69

Application number: CN19988013310 19981224

Priority number(s): FR19970016709 19971230

Also published as:

 WO9935193 (A1)
 EP1044242 (A1)
 FR2773167 (A1)
 EP1044242 (A0)
 CA2316281 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for CN1284103

Abstract of corresponding document: **FR2773167**

The invention concerns a method for preparing a composition based on TiO₂ useful as opacifier which consists in mixing with an aqueous TiO₂ dispersion an aqueous dispersion of at least an inorganic spacer, in conditions such that the two mineral species combine into mixed mineral flocs wherein the TiO₂ particles are globally spaced from one another by the spacer particles and/or aggregates. The invention also concerns a composition based on TiO₂ and SiO₂ characterised in that the TiO₂ and SiO₂ particles are combined therein in the form of mixed mineral flocs based on TiO₂ and SiO₂ wherein the TiO₂ particles are globally isolated from one another by said silica aggregates and its use as opacifier, in particular in the paper industry.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98813310.5

C09C 1/00
C09D 17/00 D21H 17/67
D21H 19/38 C08K 3/00
C09D 7/12

[43] 公开日 2001 年 2 月 14 日

[11] 公开号 CN 1284103A

[22] 申请日 1998.12.24 [21] 申请号 98813310.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.30 [33] FR [31] 97/16709

[86] 国际申请 PCT/FR98/02877 1998.12.24

[87] 国际公布 WO99/35193 法 1999.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.25

[71] 申请人 千年无机化学公司

地址 法国坦恩

[72] 发明人 P·莱科耐克 F·法扎尔迪

M·佛朗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 基于氧化钛和二氧化硅的混合遮光剂的
制备和用途

[57] 摘要

本发明涉及制备基于 TiO_2 的可用作遮光剂的组合物的方法,该方法包括将至少一种无机间隔剂的含水分散液与 TiO_2 含水分散液混合,混合条件是所述两种无机物混合成混合无机絮状物,其中 TiO_2 颗粒彼此间完全被间隔剂颗粒和/或聚合体间隔。本发明还涉及基于 TiO_2 和 SiO_2 的组合物,其特征在于所述 TiO_2 和 SiO_2 颗粒在其中呈基于 TiO_2 和 SiO_2 的混合无机絮状物的形态排布,其中 TiO_2 颗粒彼此间完全被所述二氧化硅聚合体间隔,还涉及所述组合物作为遮光剂的用途,特别是在造纸工业中的用途。

权 利 要 求 书

1. 一种用作遮光剂的基于 TiO_2 的组合物的制备方法，其特征在于包含如下步骤：

- 将具有至少一种无机间隔剂的含水分散液混入 TiO_2 含水分散液中，两种分散液的混合在搅拌和一定 pH 值条件下进行，该 pH 位于所述 TiO_2 和间隔剂的各自等电点之间，该 pH 值的选择使得所述 TiO_2 和间隔剂具有相反和差别足够大的表面电荷，以在静电力作用下导致它们排布为混合无机絮凝物，其中 TiO_2 颗粒被所述间隔剂颗粒和/或聚合物彼此间完全间隔；

- 必要时，将 pH 调整为在步骤 1 中的值；

- 对所生成的混合无机絮凝物的含水分散液在足以强化在 TiO_2 颗粒和所述间隔剂颗粒和/或聚合物之间建立的键的坚固性的温度下进行熟化；

- 回收呈混合无机絮凝物的含水分散液形态的所述组合物；和

- 可将所述组合物配制为干形态。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于所用的 TiO_2 是金红石 TiO_2 。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所用的 TiO_2 是颜料尺寸的金红石 TiO_2 。

4. 权利要求 1、2 或 3 的方法，其特征在于将所述 TiO_2 涂覆无机表面处理层。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在于所述表面处理层含有至少一种选自三氧化二铝、二氧化硅、氧化锆、磷酸盐、二氧化铈、氧化锌、二氧化钛及其混合物的化合物。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的方法，其特征在于 TiO_2 的含水分散液含有约 5 至 80wt% TiO_2 。

7. 权利要求 6 的方法，其特征在于 TiO_2 的含水分散液含约 5 至 40wt% TiO_2 。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法，其特征在于所述无机间隔剂选

自硅、钛、锆、铈、铈、铈、铈和锡氧化物；钡和钙硫酸盐；硫化铈；铈、钙、镁、铝和混合金属碳酸盐；铝、钙、镁、铈、铈和混合金属磷酸盐；镁、钙、铝和混合金属钛酸盐；镁和钙氟化物；铈、锆、钙、钡、镁、混合碱土金属和硅酸盐化的无机硅酸盐；碱金属和碱土金属硅铝酸盐；钙、铈、镁、铝和混合金属草酸盐；铈、钙和碱土金属铝酸盐；氢氧化铝及其混合物。

9. 权利要求 1 至 8 中任一项的方法，其特征在于所述无机间隔剂选自硅、锆、铝、铈、铈和锡氧化物及其混合物。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项的方法，其特征在于所述无机间隔剂的用量为 TiO_2 重量的约 1 至 40wt%。

11. 权利要求 1 至 10 中任一项的方法，其特征在于所述无机间隔剂的用量为 TiO_2 重量的约 5 至 15wt%。

12. 权利要求 1 至 11 中任一项的方法，其特征在于所述 TiO_2 是阳离子颜料金红石型 TiO_2 。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于所述无机间隔剂是二氧化硅、三氧化二铝、硅铝酸盐或它们的混合物。

14. 权利要求 1 至 13 中任一项的方法，其特征在于所述无机间隔剂是二氧化硅，且 TiO_2 是阳离子颜料金红石型 TiO_2 。

15. 权利要求 14 的方法，其特征在于所述二氧化硅的比表面积为约 20 至 300 m^2/g 。

16. 权利要求 14 或 15 的方法，其特征在于所述二氧化硅呈尺寸为约 0.5 至 10 μm 的聚合体的形态存在。

17. 权利要求 14 至 16 中任一项的方法，其特征在于所述二氧化硅通过硅酸盐溶液的酸化来现场产生。

18. 权利要求 17 的方法，其特征在于在现场沉淀二氧化硅后将 pH 调至有利于表现出 TiO_2 与如此产生的二氧化硅之间静电力的数值。

19. 权利要求 14 至 17 中任一项的方法，其特征在于在约 5.5 的 pH 值使所述两种含水分散液接触。

20. 权利要求 14 至 19 中任一项的方法，其特征在于所述二氧化硅

的使用比例是 TiO_2 重量的约 5 至 15wt%。

21. 权利要求 14 至 20 中任一项的方法，其特征在于所述熟化步骤在约 60°C 至 100°C 下进行至少 30 分钟。

22. 权利要求 1 至 21 中任一项的方法，其特征在于由第一或第二步骤获得的混合无机絮凝物经受无机表面处理。

23. 权利要求 22 的方法，其特征在于所述无机表面处理层占经过处理的混合无机絮凝物总重量的约 16wt% 或更少。

24. 权利要求 1 至 23 中任一项的方法获得的基于 TiO_2 的组合物。

25. 基于 TiO_2 和 SiO_2 的组合物，其特征在于其中 TiO_2 和 SiO_2 颗粒呈基于 TiO_2 和 SiO_2 的混合无机絮凝物的形态排布，其中所述 TiO_2 颗粒彼此间完全被二氧化硅聚合体间隔。

26. 权利要求 25 的组合物，其特征在于二氧化硅的存在量约为 TiO_2 的 5 至 15wt%。

27. 权利要求 25 或 26 的组合物，其特征在于所述 TiO_2 是阳离子颜料金红石 TiO_2 。

28. 权利要求 25 至 27 中任一项的组合物，其特征在于所述二氧化硅的比表面积约为 $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、和/或以尺寸为约 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 的聚合体形态存在。

29. 权利要求 25~28 中任一项的组合物，其特征在于基于 TiO_2 和 SiO_2 的所述混合无机絮凝物用无机表面处理层进行涂覆。

30. 权利要求 29 的组合物，其特征在于这种无机表面处理层约占所述混合无机絮凝物总重量的 16wt% 或更少。

31. 权利要求 1 至 23 中任一项获得的组合物或权利要求 24 至 30 中任一项的化合物作为遮光剂的用途。

32. 权利要求 31 在塑料和涂料工业中的用途。

说明书

基于氧化钛和二氧化硅的混合遮光剂的制备和用途

本发明涉及作为遮光剂的特别是用于层压纸中的基于 TiO_2 的组合物及可获得所述组合物的制备方法。

层压纸，通称为装饰纸，是设计用于装饰工业的层压纸张的制备中所采用的具有不透明性和装饰性功能的表面元件。

装饰纸的一个特殊性在于它具有极高的 TiO_2 百分比，可高达干纸张质量的 40%。

作为对比，印刷和书写纸中该含量最大值为 10%。

事实上装饰纸所需的不透明性的程度是这一高 TiO_2 含量的理由。所述纸经过层合步骤，使得它变为透明。因为这与其不透明性和装饰性功能不相适应，必须通过添加遮光剂加以弥补。

二氧化钛通常用于这一应用，因为由于其高折射率它是可提供所需不透明程度的唯一白色颜料。

但 W089/08739 申请提出用沉淀无定形二氧化硅以 5 至 40wt% 的比例来取代 TiO_2 ，并使用对应的混合物作为造纸工业中原料，因为它们更便宜。

通常由纤维素纤维和分散于水中的其中主要部分为 TiO_2 的无机原料的混合物来制备纸张。这种混合物容纳于“胸箱(breastbox)”中，所述胸箱给帆布加料，在所述帆布上通过排水和过滤形成所述纸张。在过滤过程中，所述纤维素纤维和一部分无机原料被保留在所述帆布上，而无论是否与缠绕在一起的纤维发生相互作用。如此获得了“纤维垫”，在干燥后形成纸张。

事实上，业已证实，仅有一部分初始数量的 TiO_2 保留在所述纤维垫上，此外，这一部分通常过度附聚导致 TiO_2 无法展现最大不透明度。

为减少形成纤维垫过程中 TiO_2 的这一损失，造纸商一般向纤维素混合物中引入助留剂。这些试剂通常是阳离子聚合物，它们通过均质和

异质絮凝(homo-and hetero-flocculation)现象使得所述 TiO_2 颗粒固定在所述纤维上。

然而，在保留遮光载荷如二氧化钛的情况下，使用带电荷的聚合物由于絮凝过量及过于密集造成不透明功效损失。

因而，看起来简单地在所述纤维垫上保留 TiO_2 的作法导致遮光率不充分。还必需以充分分散的形态来在所述纤维垫上保留所述 TiO_2 ，以便能够保留其颜料性能和形成良好不透明能力。有利的是，在使用较少 TiO_2 的情况下能够获得相同的不透明度。从而可显著增加 TiO_2 的遮光率。

为此，国际专利申请 W097/18268 提出了处理 TiO_2 颗粒表面的方法。所述处理包括用单层无机颗粒如二氧化硅对其覆盖，所述无机粒径小于 TiO_2 颗粒。这种单层颗粒涂层可使得所述 TiO_2 颗粒互相产生间隔。

本发明具体地涉及满足上述所有要求的基于 TiO_2 的新型组合物。

更具体来说，本发明提出既能够改进纤维垫形成过程中 TiO_2 的保留特性、又能使 TiO_2 保留在对不透明度损害最小的絮凝结构中的新的遮光剂体系。

因此，本发明人证实，通过在 TiO_2 颗粒之间插入无论是否呈聚集态的称为无机间隔剂的颗粒来产生混合无机絮凝物，解决了无机填料凝聚问题。

按照本发明获得的混合无机絮凝物是有利的，其原因是：

- 它们使得在纸张形成的各个步骤中所述 TiO_2 颗粒保留充分的分散，从而 TiO_2 可最大限度地发挥其颜料特性，并因此赋予干纸以不透明性。

- 它们具有开放的结构，有利于更好地保留。

- 它们还表现出对在纤维垫排水和干燥过程中发生的毛细管力和在纸张制造过程中可能发生的剪切作用具有足够的耐受力。

事实上，源于至少一种无机间隔剂与 TiO_2 缔合的混合无机絮凝物的内聚力依赖于在 TiO_2 与所述间隔剂之间建立的离子键的坚固性。这种内聚力直接来自用来制备所述混合无机絮凝物的方法。

更准确地说，这些絮凝物在使 TiO_2 和所考虑的无机间隔剂具有相反且明显不同的表面电荷的操作条件下来制备。具体来说，所述 TiO_2 和所考虑的无机间隔剂必须具有差别足够大的等电点，以使得存在其中这两类无机材料具有相反电荷的 pH 区域。在这些条件下，所述两类无机材料相互静电吸引。所产生的吸引力必须足以一方面产生所述两种化合物的结构排布，另一方面使它们在这种形态中稳定化。

因而，本发明首先涉及可用作遮光剂的 TiO_2 基组合物的制备方法，其特征在于包含如下步骤：

- 在一种 TiO_2 的含水分散液中混入至少一种无机间隔剂的含水分散液，这两种分散液的混合在搅拌与所述 TiO_2 和间隔剂的各自等电点之间范围的 pH 下进行，且所述 pH 的选择使得所述 TiO_2 和间隔剂具有相反和足够不同的表面电荷，以便在静电力作用下，排布在混合无机絮凝物中，其中通过所述间隔剂颗粒和/或其附聚体使所述 TiO_2 颗粒彼此完全地间隔；

- 如必要，将 pH 调至在步骤 1 中所建立的数值，

- 在足以强化 TiO_2 颗粒与所述间隔剂颗粒和/或附聚体之间建立的键的坚固性的温度下，使所产生的混合无机絮凝物的含水分散液熟化，

- 回收呈混合无机絮凝物的含水分散液形态的组合物，和

- 可将所述组合物配制成干燥形态。

图 1 图示了按本发明获得的混合无机絮凝物的结构。该结构由图 2 所示的透射式电子显微镜照相负片得以确认。

就本发明而言，术语“絮凝物”是指 TiO_2 型和如 SiO_2 的无机间隔剂两种无机物的混合附聚物。这些附聚物由所述间隔剂聚合体和 TiO_2 颗粒缔合产生。

间隔剂由插入到 TiO_2 颗粒之间的颗粒或颗粒聚合体构成。

等电点对应于所考虑的无机材料颗粒表面净电荷为零的 pH 值。对于大于该值的 pH，净电荷是负电荷，对于小于该值的 pH，净电荷为正电荷。

本发明使用的 TiO_2 优选是金红石 TiO_2 。

更优选地，它是颜料尺寸的金红石 TiO_2 。

必要时，它可涂覆无机表面处理层。

这种表面处理层优选含有至少一种选自三氧化二铝、二氧化硅、氧化锆、磷酸盐、二氧化铈、氧化铈、氧化钛及其混合物的化合物。

氧化物的数量可为颜料总重量的大约 1 至 20wt% 或更少，或优选约为 3 至 10wt% 或更少。

作为这些二氧化钛的实例，特别可提到由 Rhône-Poulenc 生产的两种金红石颜料 Rhoditan RL18 和 RL62[®]。这两种颜料的不同之处在于其表面处理层的组成和所产生的 ζ 电位。

RL18 具有二氧化硅/三氧化二铝 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 表面处理层和在 pH6 的负 ζ 电位，称为“阴离子型 TiO_2 ”。

相反地，RL62 具有磷酸盐/三氧化二铝 ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) 表面处理层和 pH6 的正 ζ 电位，称为“阳离子型 TiO_2 ”。选择 $\text{pH} = 6$ 接近于工业应用的 pH。

在本发明中，当然，阴离子或阳离子型 TiO_2 的选择决定了与 TiO_2 缔合的无机间隔剂的选取。

在各种情况下，选择其等电点与所考虑的 TiO_2 差别足够大的无机间隔剂以便在所述两种化合物之间可发生其排布所必需的静电吸引。

本发明所使用的 TiO_2 含水分散液含有约 5 至 80wt%，优选约 5 至 40wt% TiO_2 。在这方面，限制因素是悬浮液的粘度，所述粘度必须保留在适当数值以易于操作。

按照本发明的优选实施方案，所采用的 TiO_2 是阳离子型颜料金红石 TiO_2 ，具体来说为 Rhoditan RL62。

至于本发明所考虑的无机间隔剂，它们必须不干扰常用于造纸工业的其它试剂。

优选，它们不显著吸收可见光。

一般，它们的粒径小于 TiO_2 粒径。然而，这些颗粒优选以尺寸大于 TiO_2 粒径的聚合物形态来使用。所述聚合体的优选尺寸为约 0.5 至 $2\mu\text{m}$ 。

作为可在本发明中使用的无机间隔剂的实例，特别可提到硅、钛、锆、铈、镁、铝、钇、铈、铈和锡的氧化物；钡和钙的硫酸盐；硫化铈、铈、钙、镁、铝和混合金属的碳酸盐；铝、钙、镁、铈、铈和混合金属的磷酸盐；镁、钙、铝和混合金属的钛酸盐；镁和钙的氟化物；铈、锆、钙、钡、镁、混合碱土金属以及硅酸盐化矿物的硅酸盐；碱金属和碱土金属硅铝酸盐；钙、铈、镁、铝和混合金属的草酸盐；铈、钙、镁和碱土金属铝酸盐；氢氧化铝及其混合物。

当然，选择所述间隔剂使得它的等电点与所采用的 TiO_2 形态有足够差别。

作为特别适用于本发明的无机间隔剂，可提到优选自硅、锆、铝、铈、铈和锡的氧化物及其混合物的无机氧化物。

在其中采用阳离子型颜料金红石 TiO_2 的具体情况下，优选的无机间隔剂是二氧化硅、三氧化二铝、硅铝酸盐或它们的混合物。

TiO_2 与所述间隔剂之间的比值当然根据所采用的间隔剂的种类而变化。

这一比值的下限通常由在不透明化程度上观察到正面效果所需的无机间隔剂的最小数量构成，其上限由含有按照要求保护的方法获得的组合物的纸上呈现不合需要的效果时间间隔剂的最大数量构成。这些不合乎需要的效果可具体解释为纸的脆性，特别是无论在干态或湿态下的耐受力(resistance)。

这种间隔剂通常的用量以 TiO_2 重量为基准计为 1 至 40wt%，优选为约 5 至 15wt%，更优选为约 10wt%。

如上所述，这两种化合物以对应的含水分散液的形态在 TiO_2 与无机间隔剂颗粒和/或颗粒聚合体通过异质絮凝形成混合无机絮凝物的操作条件下混合在一起。所述间隔剂还可以现场沉淀。在此情况下，在所述间隔剂的沉淀步骤后要调整 pH 值以便实现异质絮凝。

这些有利于出现所述无机间隔剂与 TiO_2 之间异质絮凝现象的操作条件特别是在由它们各自等电点限定的范围内选择 pH。最好所选择的 pH 使得所述两种化合物具有相反且差别足够大的表面电荷。

由于操作上的原因，所述间隔剂和 TiO_2 的等电点最好间隔至少一个 pH 单位。

在搅拌所述分散液、通常在室温和以上限定的 pH 的条件下如此形成了包含预期组合物的混合无机絮凝物。必要时，在反应过程中可调整 pH，以保留适合于形成絮凝物的数值。

吸引立即发生。但优选持续搅拌约 15 分钟以在熟化步骤之前使所述体系稳定化。

按照本发明的优选变化形式，以阳离子颜料金红石形态使用 TiO_2 ，优选是 RL62[®]，而且所缔合的间隔剂是二氧化硅。

更优选，所用的二氧化硅是尤其具有约 20 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 大比表面积的二氧化硅。可呈现尺寸为约 0.5 至 $10\mu\text{m}$ 的聚合物形态。

由于若干原因，使用二氧化硅作为本发明的间隔剂是有利的。

首先，它具有在 2 左右的等电点，这是与呈阳离子形态的 TiO_2 的等电点（6.5 至 7）有足够差别的数值。

另外，二氧化硅具备不显著吸收可见光的优点，有利于纸张保留白色。

使所述两种对应分散液进行相互作用的 pH 位于所述间隔剂和 TiO_2 的等电点之间。所考虑的 TiO_2 的等电点一般构成上限，所采用的间隔剂的等电点应构成下限。在此情况下，这一 pH 应为 2 至 6.5。但在 RL62 的具体情况下，必须避免其表面处理层的溶解。为此，所述 pH 范围应限制在 4.5 至 6.5。更优选的是，本发明方法在约 5.5 的 pH 下实施。

在制备含有与二氧化硅颗粒聚合体结合的呈阳离子颜料金红石形态的 TiO_2 的组合物的具体情况下，二氧化硅的用量以 TiO_2 重量为基准计至少为 1wt%。

仅在二氧化硅这一用量下才开始出现不透明性保留力的明显增益。二氧化硅的这一数量可增加至约为 TiO_2 的 20wt%。高于该数量，会遇到上述的纸脆性问题。

因而，二氧化硅的优选使用比例是 TiO_2 重量的约 5 至 15wt%，更优选 10wt%。

所述二氧化硅可以二氧化硅颗粒的浆状物类型含水分散液的形态引入，或可现场通过硅酸盐溶液酸化来产生。

在其中于 TiO_2 分散液中现场沉淀二氧化硅的具体情况下，在沉淀步骤之后，将反应介质的 pH 值调整至有利于表现出 TiO_2 与如此形成的二氧化硅之间的静电力的数值。这些力对于它们的异质絮凝是必需的。

要求保护的方法的第二个步骤事实上是前一步骤中形成的混合无机絮凝物的熟化操作过程。

如前所述，按照要求保护的方法获得的混合无机絮凝物尤其适用作造纸工业遮光剂。这意味着所述絮凝物的全部操作。

因而，这些絮凝物应该足够坚硬以耐受剪切，必要时足以耐受聚合物衍生物如 PAE（聚氨基-酰胺-表氯醇）的絮凝效应和在所述纸张的形成和干燥过程中的脱水。

所以，重要的是，存在于本发明获得的组合物中的 TiO_2 颗粒不仅应充分分散从而来改进它们的遮光性，而且还应在纸张的形成过程中更好地被保留。

所以，按照要求保护的方法进行的熟化操作证实对于混合无机絮凝物内建立的化学、甚至空间作用的强化是特别有利的。再有，在这一熟化步骤结束时一些离子键很可能转化为共价键。

在制备 TiO_2 和 SiO_2 基混合无机絮凝物组合物的具体情况下，这一熟化步骤在高于 40°C 的温度下进行。优选，所述温度为约 60°C 至 100°C 。

加热时间持续至少 30 分钟，如需要，可延长至三小时。在加热步骤结束时，使所产生的组合物冷却至室温，并以此状态回收。

所述组合物可以该形态直接用作遮光剂。

但也可考虑将其配制成干燥形态。为此，可对按本发明获得的分散液施用通用的干燥技术。

尤其可采用喷雾干燥或薄膜干燥技术。但简单的干燥技术不会产生分散适当的产物。因为在干燥过程中所述絮凝物结块，优选使用喷气粉碎步骤（微粉化）将所述产物粉碎。

按照要求保护的另一种变化形式,在该方法的第一或第二步骤结束时获得的混合无机絮凝物可经受无机表面处理。这种处理层包括至少一种先前限定的水合氧化物。这些氧化物可在 TiO_2 与间隔剂分散液互相接触后在反应介质中沉淀。

所述无机表面处理层占如此处理过的所述混合无机絮凝物总重的约 16wt%或更少,或优选约 10 wt%或更少。

本发明覆盖可通过要求保护的方法获得的基于 TiO_2 的组合物。

本发明的另一目的是 TiO_2 和 SiO_2 基组合物,其特征在于所述 TiO_2 和 SiO_2 颗粒以混合无机絮凝物的形态在其中排布,其中 TiO_2 颗粒彼此间被所述二氧化硅聚合体完全地间隔。

这些 TiO_2 和 SiO_2 混合无机絮凝物经在所述 TiO_2 颗粒和 SiO_2 聚合体间建立的静电力稳定。再有,由于经过上述熟化,所述无机絮凝物的稳定性被强化。这种熟化操作特别有助于在所述絮凝物内的 TiO_2 和 SiO_2 之间产生共价键。

在本发明混合无机絮凝物的情况下,在所述 TiO_2 颗粒周围不存在所述无机间隔剂聚合体的均一分布。这种分布是不连续的。图 1 和 2 给出了所述絮凝物的结构。

TiO_2 优选是颜料尺寸的金红石 TiO_2 。

如需要,它可涂覆无机表面处理层。这一表面处理层可选自磷酸盐、三氧化二铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈、氧化锌、氧化钛及其混合物。

所述氧化物的数量可为颜料总重量的约 1 至 20wt%或更少,或优选为约 3 至 10wt%或更少。

TiO_2 优选是阳离子颜料金红石 TiO_2 。

TiO_2 优选是 RL62。

所使用的二氧化硅更优选是具有大比表面积,特别是约 20 至 300 m^2/g 的二氧化硅。它以尺寸为约 0.5 至 10 μm 的聚合体形态存在。二氧化硅优选是沉淀二氧化硅。它也可可是通过对硅酸盐溶液酸化而现场产生的二氧化硅。

所述二氧化硅的优选存在比例是 TiO_2 重量的约 1 至 20wt%，更优选约 5 至 15wt%，最优选 10wt%。

如需要，这些 TiO_2 和 SiO_2 基无机絮凝物可被上述至少一种无机表面处理层涂覆。

无机表面处理层的数量可为混合无机絮凝物总重量的约 16wt% 或更少，优选约 10wt% 或更少。

按照本发明获得的或如上述组合物证实在包括层压纸在内的纸的制备中是令人感兴趣的，而且就 TiO_2 在纤维素纤维上的保留和所使用的 TiO_2 的遮光率来说，是特别有利的。

层压纸或装饰纸的通用的制备方法一般除阴离子纤维素纤维和遮光剂外还使用作为增强剂的呈湿态的阳离子聚合物试剂和助留剂。

在使用基于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 无机絮凝物的组合物作为遮光剂的情况下，观察到，与呈单独阳离子形态的 TiO_2 相对比，该组合物有利地强化了通过静电吸引的化学保留。

这种保留量的增大可通过如下方式来解释：

在不存在阳离子聚合物的条件下，阳离子 TiO_2 被阴离子纤维素纤维吸引，这对 TiO_2 的保留有利。相反，在聚合物存在下，纤维- TiO_2 相互作用改变， TiO_2 保留量降低。这一现象说明纤维素纤维已阳离子化，这是由其被阳离子聚合物所覆盖造成的。

相反地，在基于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 无机絮凝物的组合物中，存在净 ζ 电位为负值的阳离子 TiO_2 和阴离子 SiO_2 电荷的混合物。所述混合无机絮凝物从而行为类似阴离子电荷。在这些条件下，可推断，通过它们所含的荷负电的二氧化硅聚合体，所述混合絮凝物可参与与所述纤维素纤维的吸引作用，而纤维素纤维由于阳离子聚合物而带正电荷。这导致保留量的增加。

要求保护的且由本发明获得的所述基于混合无机絮凝物的组合物作为遮光剂是特别令人感兴趣的，尤其是在造纸工业中。

在使用本发明的基于混合无机絮凝物的组合物制备的纸张上测量到的不透明度的增加明显是来自两种现象的积累：由于在形成纤维垫时

更好地保留导致在所述纸张上 TiO_2 保留量增加, 以及由于在所述絮凝物中所含的钛颗粒被更好地分散导致不透明度增大。

再有, 还注意到, 这些组合物增加了纸的白度。

除在造纸工业中的这种应用外, 要求保护的且按本发明获得的组合物当用作油漆和塑料工业中的遮光剂时也是有利的。

以说明而不是限制本发明的方式提供如下实施例和附图。

附图

图 1: 图示被 SiO_2 聚合体间隔的 TiO_2 颜料。

图 2: TiO_2 和 SiO_2 基混合无机絮凝物的电子透射显微照片。

图 3: 随在形成纤维垫之前在“纤维素/PAE/填料”混合物上施加的搅拌速度而变化的不同混合无机物的载荷保留。

材料和方法

所利用的产品是市售产品:

- 在实施例中使用的二氧化钛是金红石二氧化钛, 由 Rhône-Poulenc 公司以 Rhoditan RL62 的名称出售。这种颜料由涂覆磷酸铝表面处理层 ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) 的金红石 TiO_2 形成。它在 pH6 时具有正的 ζ 电位。它的等电点处在约 6.5 至 7。

- 纤维素纤维: 由在 35°SR 下预先精制过的短/长纤维的 70/30 混合物构成的干纸张, 由 Arjo Wiggins 公司提供。

- 所述二氧化硅是沉淀二氧化硅, 具有 20 至 300 m^2/g 的高比表面积, 并具有尺寸为 0.5 至 10 μm 的絮凝物。其等电点约为 2。

- PAE 树脂 (聚氨基酰胺表氯醇) R4947[®], 来自 CECA 公司。

A. “测试纸张保留”试验

设备:

- Dispermat[®] 和 Pendraulik[®] 快速分散器

- 混合罐

- “测试纸张保留”机, Techpap 公司

操作方法:

- 制备纤维/ TiO_2 分散液

将引入 15g 干 TiO_2 所需数量的本发明产物的 TiO_2 浆状物或悬浮液添加到以 3000rpm 经 Dispermat 在 500ml 去离子水中分散 10 分钟的 15g 纤维中。这考虑了本发明的 TiO_2 浆状物提取物或悬浮液。这一添加在混合罐中进行。随后用去离子水稀释至 4 升。

- 制备试样

将良好均化的混合物的试样 500ml 移注至试管中。利用微量移液管，向其中添加所需数量的 PAE 树脂（稀释 10 倍的市售溶液）。将所述试管颠倒两次以便充分混合。然后将这一试样引入到测试纸张保留机中以获得纸张。

- 测量保留量

在以 1300rpm 的速度搅拌 30 秒钟并随后休止 1 秒钟后，起动所述纸张的形成。获得的纸张在帆布上以“粒块”形态回收，在烘箱中干燥，然后在 800℃ 下焙烧。所获得的灰烬称重相差 10^{-4}g 。

所给出的保留率为： $P2/P1$

$P1$ = 在初始除去的 500ml 中载荷重量 ($\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$)。

$P2$ = 在所制备的纸张焙烧后的灰烬重量。

B. 测试不透明度

使用为理解二氧化钛在干燥纸张中空间分布的目的而制备的测试纸张来进行不透明率的测试。

所述测试纸张按照以下段落中叙述的操作方法来制备。

所述浸渍并压制过的测试纸张的光学性能也按照下述方法来测量。

1. 测试纸张的制备

i) 纸浆的组成

纤维素：15g（它代表 100 份）

遮光组合物：100 份（以 TiO_2 计）或 15g

PAE：纤维素干重的 0.8%

ii) 制备纸浆：脱纤维

在水中湿润后，将所述纤维素用手撕成小方块。将该纤维素小方块逐渐添加到以 1000rpm 在 Dispermat 碗中搅拌的 500ml 水中。添加

纤维素后，将速度增至 3000rpm，并持续搅拌 10 分钟。

iii) 混合遮光剂/纤维组合物

将脱纤维纤维素稀释至 1 升。然后将其在搅拌下放置于带有搅拌桨的混合器中。添加呈粉末或悬浮液形态的遮光组合物，然后搅拌 5 分钟。最后，将全部混合物稀释至 4 升以制备 $80\text{g}/\text{m}^2$ 的纸张。

iv) 制备测试纸张

将 500ml 良好均化的悬浮液置于试管中。添加 PAE（市售溶液稀释 10 倍以获得可接受的试样体积），即 1ml。将所述试管颠倒数次以便充分混合。

将所述试管的内容物倾入装有 6 升蒸馏水的碗中，以使测试纸张排水。进行 10 秒钟鼓泡混合，接着休止 10 秒钟，然后通过真空中挤压来制备纸张。

然后在纸张载体上回收所述纸张，接着真空干燥 7 分钟。

然后对所述纸张进行精确称重，并调整除去的体积量以获得所需克数（比例法）。

如纸张具有所需克数且没有制备缺陷，则选择其用于其余的操作，即化学和光学评价。

2. 测量灰烬数量

通过将三分之一的所述测试纸张在 800°C 下焙烧一小时来测量在 $80\text{g}/\text{m}^2$ 纸张中 TiO_2 的存在数量。

计算所述纸张中 TiO_2 的百分比：

$$\text{灰烬数量}(\%) = \frac{\text{III 焙烧后} - \text{III 真空中}}{\text{III 焙烧前} - \text{III 真空中}}$$

灰烬的数量计量了在所述纸张中无机载荷的存在数量。这一测定使用 NF 03-047 方法（法国纸张、纸板、纸浆标准汇编：测试方法，A 卷，第 4 版，1985）进行。

3. 测量浸渍并压制过的纸张的不透明度

i) 制备三聚氰胺甲醛树脂 (来自 CECA 公司的 Inilam 树脂 3240)

将 400g 水加热至 60℃。当达到该温度时, 在磁力搅拌下逐渐以持续物流倾入预称重的 245g 树脂。一旦全部溶解后, 在 60℃ 下继续搅拌 30 分钟。冷却后, 用孔目为 50μm 的帆布进行过滤。

ii) 浸渍 - 压制

切下长 10cm 宽 7cm 的纸带。然后通过将该纸带置于所述树脂上 1 分钟通过毛细作用浸渍。将它们在两个玻璃棒之间压榨, 并在 120℃ 干燥器中干燥 2 分钟。

将所述纸带通过浸于树脂中 1 分钟来进行第 2 次浸渍。将它们在一钢棒和一玻璃棒之间压榨。将它们在干燥器中 120℃ 下干燥 3 分钟。

这些纸张固定到从底部到顶部由 2 层白色隔离纸张和 3 层牛皮纸隔离纸张形成的载体上, 使所述测试纸张直接与牛皮纸隔离纸张接触。

所获得的多层制品在 100 巴的压力下在 150℃ 下压制 8 分钟。

iii) 测量光学性能

使用 Datacolor 公司的 Elrepho 2000 光谱色度计的“不透明度”功能, 通过评价在牛皮纸底层区域和白纸底层区域之间的所要测试的各张纸的对比率测量所述多层制品的不透明度。

实施例 1

制备呈含水悬浮液形态的本发明混合无机絮凝物组合物

使用呈含水悬浮液形态的浓度为 40g/l 的 RL62。

通过 TiO_2 颗粒与二氧化硅聚合体的异质絮凝来产生无机絮凝物。

所述异质絮凝方法包括在含有 TiO_2 悬浮液的搅拌罐的底部添加 pH 调整过的二氧化硅浆状物。所述异质絮凝的 pH 可为 4.5 至 6.5, 但优选在 pH = 5.5 的数值下操作。通过向二氧化硅浆状物中同时添加 HCl 溶液来调整 pH。这一操作在室温下进行。最终悬浮液含有相对于 TiO_2 颜料含量为 10% (质量) 的二氧化硅, 总干提取物 ($\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$) 为约 11%。

在调整过的 pH 值 5.5 下接触 15 分钟后, 仍处于搅拌状态的所述悬浮液升温至 60℃ 至沸点达 1 至 3 小时, 然后冷却至室温。

按照这一规程制备的所有试样均通过制备测试纸张（圆纸张）进行测试。对于所有测试，调整在混合罐中除去的“纤维+载荷+PAE”混合物的体积，以获得具有相同克数的纸张： 80g/m^2 。

- 将一段测试纸张焙烧以确定干纸张中氧化物的存在数量（ $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ ）。在已知添加的相对于 TiO_2 的二氧化硅数量的条件下，则可计算出在所述干纸张中存在的 $\text{TiO}_2\%$ 。有关形成测试纸张的规程和计算 TiO_2 数量的原理详细内容见“材料和方法”。

通过对所获得的纸张上的 TiO_2 和 SiO_2 用 X 射线荧光分析来定量，证实这两种无机物中任何一种均未优选保留。在纸张的整个形成过程中， $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比值保留不变。

- 测试纸张的其它片段用树脂浸渍并模压以获得层压纸，然后对其测量不透明性和白度。浸渍和测量不透明性的规程也在以上进行了叙述。

在测试纸张保留测试中也对一些试样进行了测试以评价所述絮凝物的耐剪切性。这一测试包括在即将形成测试纸张前对“纤维+载荷+PAE”混合物进行一定时间的快速搅拌和剪切。

表 1 和 2 详细给出了各测试中测量的不透明度总的增加量中所述两种现象（保留与间隔效果）的每一种所占的比例。

以下表 2 也示出了以对比化合物 1 (T1) 获得的结果。该化合物通过二氧化硅与 TiO_2 简单混合制备。

表 1

试验			不透明度				灰烬量(%TiO ₂)	
No.	SiO ₂	熟化	测量值	Δ 不透明度	Δ 保留	Δ 间隔	测量值	Δ 灰烬
1	0%	无	91.1	参照值	参照值	参照值	35.6	参照值
2	1%	沸点下 3 小时	92.0	+0.9	+0.6	+0.3	37.8	2.2
3	5%	沸点下 3 小时	92.9	+1.8	+1.1	+0.7	39.9	4.3
4	10%	沸点下 3 小时	92.8	+1.7	+1.0	+0.7	39.5	3.9
5	10%	沸点下 1 小时	93	+2.0	+1.1	+0.9	39.7	4.1

表 2

试验 No.	SiO ₂	熟化	不透明度(%)	灰烬量(%)	树脂用量(%)
6	0%	无	90.5	36.5	106
7	10%	沸点下 1 小时	91.8	41.5	105
T1	10%	简单混合	89.5	39.5	130

Δ 灰烬 = 在纸张形成过程中由 TiO₂ 最佳保留所导致的灰烬数量的增加。

Δ 不透明度 = Δ 保留 + Δ 间隔 = 总不透明性的增加

Δ 保留 = Δ 灰烬 \times 斜率 = 在所述纸张中 TiO₂ 保留数量增加 (更好保留) 导致的不透明性增加。

Δ 间隔 = Δ 不透明度 - Δ 保留 = 由于二氧化硅聚合体的间隔作用使所述纸张中保留的 TiO₂ 更好地分散所导致的不透明度的增加。

测试 1 至 5 的结果清楚地表明, 使用混合无机絮凝物不仅可改进第一次通过的保留 (更高的灰烬数量), 而且还改进了保留的 TiO₂ 的不透明性, 因为在每种情况下, 不透明度的增加 (Δ 不透明性) 大于通常根据

灰烬数量增加($\Delta_{\text{灰烬}}$)预计的不透明度增加。

与此相反, 将对比试验 1(T1)与测试 6 和 7 的结果进行对比可明显看出, 普通的混合物(即对 pH 值和熟化条件未特别关注)未导致不透明度改进。

树脂用量的显著增加是多孔和非均一结构的标志。

对于二氧化硅数量的影响, 注意到以 5 和 10% 二氧化硅进行的测试比以 1% 二氧化硅进行的测试明显更有成效。

因而, 以上结果表明, 与通用的制品(TiO_2 , 无二氧化硅)相对比, 使用含 5 至 10% 二氧化硅的混合无机物, 在等量灰烬的条件下, 可使不透明度增加 0.6 至 0.9 点。这种增加对应于最佳性能测试所测量的不透明度。

以本发明的这些组合物, 还可以使用更少的 TiO_2 , 而同时保留与通用的无二氧化硅制品相同的不透明度, 因为混合无机物增加了灰烬数量和遮光率。通过评价对应于与不透明度产出相等的不透明度增加的灰烬数量的增加可估计出 TiO_2 的潜在增加。与无二氧化硅测试中灰烬数量相关的这一数值对应于保留与对比试验相同不透明度的条件下可被节约的 TiO_2 的百分比。在这些条件下, 使用含有 10% 二氧化硅的混合无机物应可节约至少 7 至 10% TiO_2 , 并仍保留与通用的无二氧化硅制品相同的不透明程度。

实施例 2

使用“测试纸张保留”试验, 将本发明获得的产物的保留容量与“通用的”二氧化钛进行对比。

产物 A: 按照本发明制备, $\text{SiO}_2 = 10\%$

产物 B: 按照本发明制备, $\text{SiO}_2 = 15\%$

产物 C: TiO_2 , Rhoditan RL18

产物 D: TiO_2 , Rhoditan RL62

在表 3 中给出“测试纸张保留”试验的结果。

在 PAE 比例为 0.8% (常用比例) 时, 本发明的产物导致保留率优于 RL62, 而与 RL18 相同。这是由于它们的阴离子性能以及构成本发

明目的的合成方法所赋予的特殊结构。

在 PAE 为 0% 时, 所述产物呈现自保留特性。在比 RL18 更呈阴离子性的条件下, 本发明的产物呈现更明显的自动保留特性。这证实存在一种不密实的松散絮凝物形成的特殊几何结构, 且在该情况下证明所述保留远不仅是纤维(天然离子态)和所述载荷间的静电相互作用结果。

表 3

产物标号	PAE 数量 (% 干/纤维)				
	0	0.2	0.4	0.8	1.2
	保留率 (%)				
A	38	64	74	72	73
B	24	46	55	69	73
C	2.5	36	44	79	74
D	49	57	47	40	42

实施例 3

确定熟化步骤的影响

a) 保留效果:

使用“保留纸张试验”对实施例 1 中指明的一些无机絮凝物组合物的耐剪切性进行测试。

图 3 所示为不同组合物载荷保留随着形成纤维垫前在“纤维素/PAE/载荷”混合物上施加的搅拌速度的变化。

显然, 混合无机絮凝物的保留随着搅拌速度的增加而减少。尽管如此, 它仍明显高于用无二氧化硅载荷所获得的数值。因而我们可认为, 混合无机絮凝物足以耐受剪切, 在第一次通过便可获得良好的保留。

所获得的结果还证实:

- 熟化时间从 3 小时减至 1 小时对所述絮凝物的耐剪切性几乎无影响。
- 无论搅拌速度为多少, 含 10% 二氧化硅的体系均比含 5% 二氧化

硅的体系提供更好的保留，这一结果证实优选使用 10% 二氧化硅。

b) 不透明度效果

事实上业已证明，以未经过熟化步骤的具有 10% SiO_2 的 RL62 SiO_2 混合物不可能获得具有良好质量的纸张。

一旦在所述混合罐中添加了纤维素和 PAE，便会发生聚集和“成球”。

因而所述熟化步骤是形成有效的混合无机絮凝物的必需步骤。

实施例 4

本发明的混合无机絮凝物组合物对层压纸张的增白作用

在各项试验中测量层压纸张的白度（在白色底层区域测量）。结果列于如下表 4 中。

白度的测量使用 Datacolor 公司的 Elrepho 2000® 光谱色度计按 CIE $1^*a^*b^*$ 分级来进行。

表 4

试验			增白			
No.	SiO_2	熟化	L^*	ΔL^*	b^*	Δb^*
1	0%	无	93.8	参照值	5.0	参照值
2	1%	沸点下 3 小时	93.9	+0.1	4.7	-0.3
3	5%	沸点下 3 小时	94.0	+0.2	4.5	-0.5
4	10%	沸点下 3 小时	94.3	+0.5	4.4	-0.6
5	10%	沸点下 1 小时	94.1	+0.3	4.4	-0.6

总体来说可看出，使用本发明组合物改进了层压纸张的白度，在二氧化硅数量增加时尤为如此。以 5 和 10% 二氧化硅，测量到 L^* 的约 0.2 点的收益，且 b^* 从 0.4 降至 0.6 点。 b^* 的这一下降赋予了层压纸张一种明显的兰色底色，这增强了白度的印象。

除改进保留和所保留的 TiO_2 的不透明率以外，它们还导致层压纸张的白度得到提高。

实施例 5

制备呈粉末形态的混合无机絮凝物组合物

在这一实施例中，按照在实施例 1 中叙述的步骤来进行异质絮凝。在熟化步骤后（90℃下 1 小时），所述产物呈薄层进行干燥（在干燥器中 150℃15 小时）。将所获得的产物分为两份。一份原样使用，而另一份用喷气法粉碎（微粉化）。

这两种产物均经过不透明性试验。在含 40% 干提取物被制浆后将它们在纤维素纤维上使用。然后将它们与对照产物 Rhoditan RL62 TiO₂40% 浆状物进行对比。在这一实施例中所使用的配方是：

纤维素纤维：100 份（15g）

遮光剂颜料：100 份（15g）

PAE 树脂：0.8% 干/纤维

对于对照产物，引入 15g RL62TiO₂。对于本发明的产物，引入 15g TiO₂ + SiO₂ 组合物。

其余的操作方法与在“不透明率”试验中叙述的相同。

结果列于表 5 中。

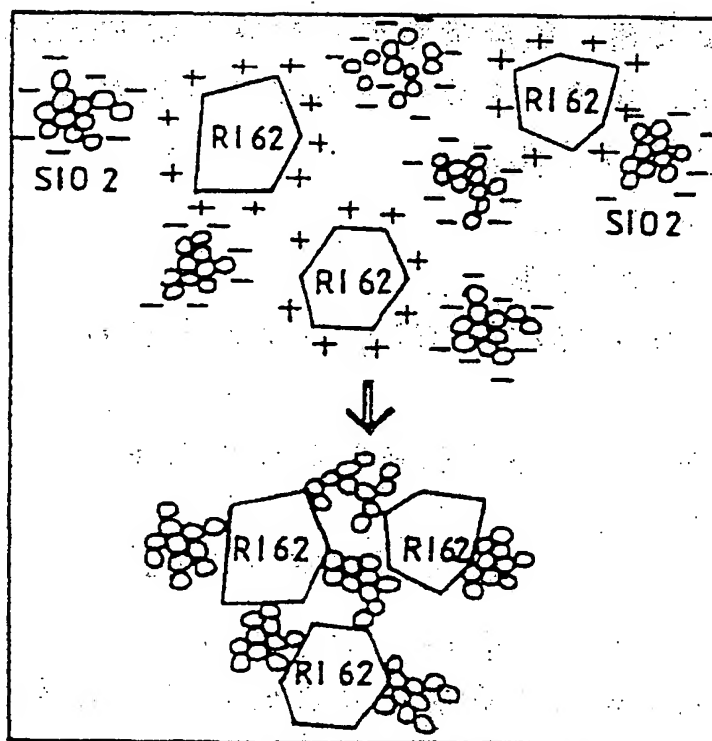
这些结果清楚地证明，本发明制备的经过单一干燥过程（试验 2）的产物不优于标准产物（试验 1）。另一方面，在微粉化步骤（试验 3）后，则同一产物显示出在不透明性方面的全部改进潜能。事实上，它导致在层压后纸张所表现的不透明性大于以参比产物 Rhoditan RL62 制备的层压纸 2.4 点，而在所述纸张中的 TiO₂ 数量完全相当。

表 5

试验 No.	SiO ₂	熟化	在干燥机 中干燥	微粉 化	不透明 性(%)	灰烬数 量(%)	TiO ₂ 数 量(%)
1	0%	-	-	-	89.1	38.2	38.2
2	10%	90℃下 1 小时	150℃下 15 小时	否	89.3	41.6	37.8
3	10%	90℃下 1 小时	150℃下 15 小时	是	91.5	41.6	37.8

说明书附图

图1



00.07.25

图2

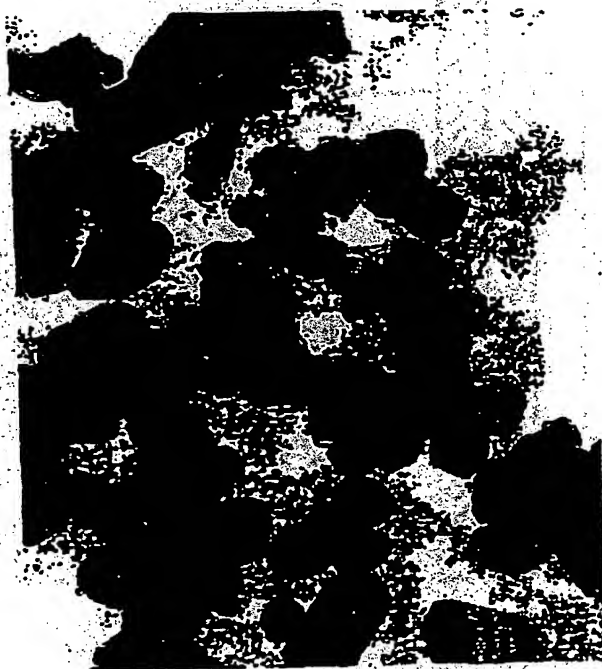


图3

